

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000106222 A**

(43) Date of publication of application: **11.04.00**

(51) Int. Cl.

H01M 14/00
H01L 31/04

(21) Application number: **10273742**

(22) Date of filing: **28.09.98**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **TADAKUMA YOSHIO**
KANEDA TAKUJI

(54) **SEMICONDUCTOR FILM FOR PHOTOELECTRIC
CONVERSION ELEMENT AND
PHOTO-ELECTROCHEMICAL CELL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make use of diverse transparent carriers which have a low melting point or softening point by forming a semiconductor film with semiconductor fine particles, having at least two different particle size distributions and conducting coloring matter sensitizing after the semiconductor film is heat-treated.

SOLUTION: Large-size semiconductor fine particles (A) and small-size semiconductor fine particles (B) are contained, and difference between average

particle sizes of them is 5 nm or more. The average particle size of the semiconductor fine particles (A) is 10 nm or more but 300 nm or less, and the average particle size of the semiconductor fine particles (B) is 10 nm or less. The ratio of the volume occupied by the semiconductor fine particles (B) is 0.1-30% with respect to the total volume. The semiconductor is titanium oxide. The temperature of heat treatment of a semiconductor film is 150-350°C, and a coloring matter used in coloring matter sensitizing is a metal complex and/or polymethine coloring matter. A conductive carrier is a polymer film on the surface of which a conductive layer is formed.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-106222

(P2000-106222A)

(43)公開日 平成12年4月11日(2000.4.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平10-273742	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成10年9月28日(1998.9.28)	(72)発明者	多田 限 芳夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72)発明者	金田 卓爾 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74)代理人	100073874 弁理士 萩野 平 (外4名)
		Fターム(参考)	5F051 AA14 5H032 AA06 AS16 BB02 EE16 HH01 HH04 HH06

(54)【発明の名称】 光電変換素子用半導体膜および光電気化学電池

(57)【要約】

【課題】 優れた光電変換効率を有する廉価な光電変換素子および光電気化学電池を提供する。

【解決手段】 導電性支持体上に半導体膜が形成された光電変換素子用半導体膜において、半導体膜が少なくとも二つの異なる粒子サイズ分布をもつ半導体微粒子からなり、該半導体膜を加熱処理した後に色素増感する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に半導体膜が形成された光電変換素子用半導体膜において、半導体膜が少なくとも二つの異なる粒子サイズ分布をもつ半導体微粒子からなり、該半導体膜を加熱処理した後に色素増感したことを特徴とする光電変換素子用半導体膜。

【請求項2】 請求項1において、二つの異なる粒子サイズ分布をもつ半導体微粒子として、大サイズ半導体微粒子(A)および小サイズ半導体微粒子(B)を含み、両者の平均粒子サイズの差が5nm以上であることを特徴とする光電変換素子用半導体膜。ここで、大サイズ半導体微粒子(A)は平均粒子サイズが10nm以上300nm以下であり、小サイズ半導体微粒子(B)は平均粒子サイズが10nm以下である。

【請求項3】 半導体微粒子(B)の占める割合が全粒子の体積の0.1%以上30%以下であることを特徴とする請求項2に記載の光電変換素子用半導体膜。

【請求項4】 半導体が酸化チタンである請求項1～3のいずれかに記載の光電変換素子用半導体膜。

【請求項5】 半導体膜を加熱処理する温度が150～350℃である請求項1～4のいずれかに記載の光電変換素子用半導体膜。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の光電変換素子用半導体膜を用いた光電気化学電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光電変換素子用の半導体膜に関する。さらには半導体膜を用いた光電気化学電池に関する。

【0002】

【従来の技術】光電変換素子は各種の光センサー、複写機、光発電装置等に用いられている。光電変換素子には金属を用いたもの、半導体を用いたもの、有機顔料や色素を用いたもの、あるいはこれらを組み合わせたものなどの様々な方式が実用化されている。米国特許4927721号明細書には、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子(以後、色素増感光電変換素子と略す)、並びにこれを作製するための材料および製造技術が開示されている。この方法では半導体微粒子、たとえば酸化チタン微粒子では粒子間の導電性を高めて光電変換効率を良化するために、450～600℃の高温で加熱焼結する方法が採用されている。このため、耐熱性の低いポリマーフィルム等を半導体膜の透明支持体として用いることができず、透明支持体の材料の選択に制限を与えていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、融点もしくは軟化点の低い多様な透明支持体の使用を可能にし、優れた光電変換効率を有する廉価な光電変換素子を提供することにある。さらには、優れた光電変換効率を

有する廉価な光電気化学電池を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、導電性支持体上に半導体膜が形成された光電変換素子用半導体膜において、半導体膜が少なくとも二つの異なる粒子サイズ分布をもつ半導体微粒子からなり、該半導体膜を加熱処理した後に色素増感したことを特徴とする光電変換素子用半導体膜により達成された。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に本発明の態様について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) 導電性支持体上に半導体膜が形成された光電変換素子用半導体膜において、半導体膜が少なくとも二つの異なる粒子サイズ分布をもつ半導体微粒子からなり、該半導体膜を加熱処理した後に色素増感したことを特徴とする光電変換素子用半導体膜。

(2) 項1において、二つの異なる粒子サイズ分布をもつ半導体微粒子として、大サイズ半導体微粒子(A)および小サイズ半導体微粒子(B)を含み、両者の平均粒子サイズの差が5nm以上であることを特徴とする光電変換素子用半導体膜。ここで、大サイズ半導体微粒子(A)は平均粒子サイズが10nm以上300nm以下であり、小サイズ半導体微粒子(B)は平均粒子サイズが10nm以下である。

(3) 小サイズ半導体微粒子(B)の平均粒子サイズが5nm以下である項2記載の光電変換素子用半導体膜。

(4) 小サイズ半導体微粒子(B)の平均粒子サイズが1nm以下である項2記載の光電変換素子用半導体膜。

(5) 半導体微粒子(B)の占める割合が全粒子の体積の0.1%以上30%以下であることを特徴とする項2～4のいずれかに記載の光電変換素子用半導体膜。

(6) 半導体微粒子(A)の占める割合が全粒子の体積の70%以上であることを特徴とする項2～4のいずれかに記載の光電変換素子用半導体膜。

(7) 半導体が酸化チタンである項1～6のいずれかに記載の光電変換素子用半導体膜。

(8) 半導体膜を加熱処理する温度が150～350℃である項1～7のいずれかに記載の光電変換素子用半導体膜。

(9) 色素増感に用いる色素が金属錯体および/またはポリメチン色素である項1～8のいずれかに記載の光電変換素子用半導体膜。

(10) 導電性支持体が表面に導電層を設けたポリマーフィルムであることを特徴とする項1～9のいずれかに記載の光電変換素子用半導体膜。

(11) 項1～10のいずれかに記載の光電変換素子用半導体膜を用いた光電気化学電池。

【0006】以下に本発明の半導体膜、光電変換素子および光電気化学電池の構成と材料について詳述する。本発明において色素増感光電変換素子は導電性支持体、導

電性支持体上に塗設される色素の吸着した半導体膜（感光層）、電荷移動層および対極からなる。この光電変換素子を外部回路で仕事をさせる電池用途に使用できるようにしたものが光電気化学電池である。感光層は目的に応じて設計され単層構成でも多層構成でもよい。感光層に入射した光は色素を励起する。励起色素はエネルギーの高い電子を有しており、この電子が色素から半導体の伝導帯に渡され、さらに拡散によって導電性支持体に到達する。この時色素分子は酸化体となっている。光電気化学電池においては、導電性支持体上の電子が外部回路で仕事をしながら対極を経て色素酸化体に戻り、色素が再生する。半導体膜はこの電池の負極として働く。

【0007】本発明において、用いる半導体としては、半導体に吸着した色素で光照射により発生した電子を受け取り、これを導電性支持体へ伝達する半導体なら何でもよいが、好ましくは金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）またはペロブスカイト構造の化合物である。特に好ましい金属のカルコゲニドはチタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブまたはタンタルの酸化物、硫化カドミウム、セレン化カドミウムである。ペロブスカイト構造の化合物としては、好ましくはチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウムが挙げられる。これらのうち酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステンが特に好ましく、酸化チタンが最も好ましい。本発明に用いる半導体は微粒子であり、異なる粒子サイズ分布を有する半導体微粒子を少なくとも2種類用いる。異なる粒子サイズ分布を持つ半導体微粒子のうち平均粒子サイズが大きい半導体微粒子の粒子サイズは10nm以上300nm以下が好ましく、一方、小さい半導体微粒子の粒子サイズは10nm以下が好ましく、さらに好ましくは5nm以下であり、最も好ましくは1nm以下である。粒子サイズの大きい半導体微粒子と小さい半導体微粒子の平均粒子サイズは5nm以上離れているのが好ましい。半導体膜における小さい半導体微粒子の割合は、全粒子の体積の0.1%以上30%以下が好ましく、0.5%以上20%以下がさらに好ましく、1%以上10%以下が最も好ましい。上記の平均粒子サイズが大きい半導体微粒子の割合は全粒子の体積の70%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上である。尚、本発明における粒子サイズとは半導体微粒子をSEMまたはTEMで観察した像の円相当径（直径）を意味する。微粒子が凝集して2次粒子を形成している場合は、1次粒子のサイズを計測する。

【0008】導電性支持体上に半導体膜を設ける方法としては、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法、半導体の前駆体を導電性支持体上に塗布し空気中の水分によって加水分解して半導体微粒子膜を得る方法などが挙げられる。半導体の分

散液を作成する方法としては乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法、あるいは半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそのまま使用する方法等が挙げられる。分散媒としては水または各種の有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）が挙げられる。分散の際、必要に応じてポリマー、界面活性剤、もしくはキレート剤などを分散助剤として用いてもよい。

【0009】導電性支持体は金属のように支持体そのものに導電性があるものか、または表面に導電材層を有するガラスもしくはプラスチックのような透明支持体である。後者の場合好ましい導電材としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、もしくは導電性の金属酸化物（インジウム—スズ複合酸化物、フッ素をドーパした酸化スズ等）が挙げられる。導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては $50\Omega/\text{cm}^2$ 以下であり、さらに好ましくは $10\Omega/\text{cm}^2$ 以下である。導電性支持体は実質的に透明である事が好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上である事を意味し、50%以上である事が好ましく、80%以上が特に好ましい。透明導電性支持体としては透明ポリマーフィルムまたはガラスの表面に導電性の金属酸化物から成る導電層を設けたものが好ましい。透明ポリマーフィルムには、テトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シンジオクタチックポリステレン（SPS）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアクリレート（PAR）、ポリスルホン（PSF）、ポリエステルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、環状ポリオレフィン、ブロム化フェノキシなどがある。透明導電性支持体を用いる場合、光は支持体側から入射させる事が好ましい。

【0010】半導体微粒子よりなる半導体膜の半導体粒子間に導電性を付与するためには、従来は数百度の温度で焼成し粒子同士を焼結する方法がとられていた。一般に焼結温度は粒子サイズに依存し、粒子サイズが小さくなるに伴い低くなる。これは粒子サイズが小さくなるに従い、表面積/体積比が増大し表面エネルギーが高くなるため不安定となり、比較的低い温度でも隣接する半導体微粒子同士が焼結するようになるためである。従って、より低い温度の加熱処理で粒子間に導電性を付与するには粒子サイズが小さい程よい。一方、半導体微粒子を用いた光電変換素子においては、色素を吸着させるための色素溶液や電荷移動層を形成するための電解液が半導体膜内に浸透する必要があるため、ある程度の空隙を必要とする。粒子サイズが小さすぎると半導体膜の空隙がほとんどなくなり、光電変換効率が低下する。本発

明、すなわち大きいサイズの半導体微粒子同士を十分に焼結させられる量の小さいサイズの半導体微粒子を添加することにより、色素溶液や電解液の浸透を損なうことなく、焼結温度を低くすることが可能となった。本発明においては、支持体上に形成された半導体膜に導電性を付与するために導電性支持体の融点あるいは軟化点以下で加熱処理する。ポリマーフィルムのように融点あるいは軟化点の低い支持体を使用する場合には、加熱処理する温度は350℃以下、好ましくは300℃以下、より好ましくは250℃以下である。また、半導体微粒子を十分に焼結させて導電性を確保し、素子の光電変換効率を良化するためには好ましくは150℃以上の加熱処理必要である。

【0011】半導体膜は多くの色素を吸着する事ができるようにその表面積の大きいものが好ましい。例えば半導体微粒子を支持体上に塗布した状態で、その表面積が投影面積に対して10倍以上である事が好ましく、100倍以上である事がより好ましい。一般に、半導体膜は厚いほど単位面積当たりに担持できる色素の量が増えるため光の吸収効率が高くなるが、発生した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。半導体膜の好ましい厚みは素子の用途によって異なるが、典型的には0.1ミクロン乃至100ミクロンである。光電気化学電池として用いる場合は1乃至50ミクロンである事が好ましく、3乃至30ミクロンである事がより好ましい。

【0012】半導体膜に吸着させる色素としては、たとえば米国特許4,927,721号、同5,223,634号、同5,463,057号等に記載のルテニウム錯体またはM. Okawaraらが著したOrganic Colorants (Elsevier) 等に記載のポリメチン色素が好ましい。吸着する色素は1種類でもよいし、数種混合して用いてもよい。用途が光電気化学電池である場合、光電変換の波長域をできるだけ広くするように、混合する色素を選ぶ。

【0013】半導体膜に色素を吸着させるには色素溶液の中によく乾燥した半導体膜を長時間浸漬する方法が一般的である。色素溶液は必要に応じて50℃ないし100℃に加熱してもよい。加熱処理後、塗布膜表面に水が吸着する前にすばやく色素を吸着させるのが特に好ましい。未吸着の色素は洗浄によって除去する。また、会合など色素同士の相互作用を低減する目的で無色の化合物を共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシル基を有するステロイド化合物（例えばコール酸）等が挙げられる。また、余分な色素の洗浄を促進する目的で色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。これらは液体の場合にはそのまま用いてもよいし有機溶媒に溶解して用いても

よい。

【0014】以下、電荷移動層と対極について詳しく説明する。電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有する層である。代表的な例としては酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体をポリマーマトリクスに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対を含有する溶融塩または無機あるいは有機の固体電解質などが挙げられる。酸化還元対としては例えば沃素と沃化物（例えば沃化リチウム、沃化テトラブチルアンモニウム、沃化テトラプロピルアンモニウム等）の組み合わせ、アルキルビオローゲン（例えばメチルビオローゲンクロリド、ヘキシルビオローゲンプロミド、ベンジルビオローゲンテトラフルオロボレート）とその還元体の組み合わせ。ポリヒドロキシベンゼン類（例えばハイドロキノン、ナフトハイドロキノン等）とその酸化体の組み合わせ、2価と3価の鉄錯体（例えば赤血塩と黄血塩）の組み合わせ等が挙げられる。これらのうち沃素と沃化物の組み合わせが好ましい。これらを溶かす有機溶媒としては非プロトン性の極性溶媒（例えばアセトニトリル、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-ジメチルイミダゾリノン、3-メチルオキサゾリジノン等）が好ましい。ゲル電解質のマトリクスに使用されるポリマーとしては例えばポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオリド等が挙げられる。溶融塩としては例えば沃化リチウムと他の少なくとも1種類のリチウム塩（例えば酢酸リチウム、過塩素酸リチウム等）にポリエチレンオキシドを混合する事により、室温での流動性を付与したもの等が挙げられる。酸化還元対は電子のキャリアになるのである程度の濃度が必要である。好ましい濃度としては合計で0.01モル/リットル以上であり、より好ましくは0.1モル/リットルであり、特に好ましくは0.3モル/リットル以上である。

【0015】対極は光電気化学電池の正極として働くものである。対極は通常前述の導電性支持体と同様のものを用いることができるが、強度が十分に保たれるような構成では支持体は必ずしも必要でない。ただし、支持体を有する方が密閉性の点で有利である。感光層に光が到達するためには、前述の導電性支持体と対極の少なくとも一方は実質的に透明でなければならない。本発明の光電気化学電池においては、半導体膜を設けた導電性支持体が透明であって、太陽光をその支持体側から入射させるのが好ましい。この場合、対極は光を反射する性質を有する事がさらに好ましい。光電気化学電池の対極としては金属または導電性の酸化物を蒸着したガラスまたはプラスチックが好ましい。

【0016】光電気化学電池では構成物の蒸散を防止するために電池の側面をポリマーや接着剤等で密封する事が好ましい。

【0017】

【実施例】以下に本発明の色素増感光電変換素子および光電気化学電池の作成方法について実施例によって具体的に説明するが本発明はこれらに限定されない。

【0018】実施例1

1. 二酸化チタン分散液の調製

1 規定の塩酸50ccにチタニウムテトライソプロポキシド（関東化学社製、以下TTIP）を6cc添加し室温で60分攪拌して TiO_2 粒子を含んだ透明の溶液を得た（溶液A）。X線回折（理学電機社製 RU-200BV）による解析の結果、溶液A中に含まれる微粒子がアナターゼ型の二酸化チタンであることが分かった。また、SEM（日立製S-900）観察によると溶液Aの中に含まれる二酸化チタンの平均粒子サイズは1nm以下であった。内側をテフロンコートした内容積200mlのステンレス製ベッセルに二酸化チタン粒子（日本アエロジル社 Degussa P-25 平均粒子サイズ20nm）15g、溶液A30cc、水15cc、分散剤（アルドリッチ社製、Triton X-100）1g、直径0.5mmのジルコニアビーズ（ニッカトール社製）30gを入れ、サンドグライNDERミル（アイメックス社製）を用いて1500rpmにて2時間分散した。分散物からジルコニアビーズをろ過して除いた。

【0019】2. 光電変換素子の作成

フッ素をドーブした酸化スズをコーティングした透明導電性ガラス（旭硝子製TCOガラスを20mm×20mmの大きさに切断加工したもの）の導電面側にガラス棒を用いて上記の分散液を塗布した。この際導電面側の一部（端から3mm）に粘着テープを張ってスペーサーとし、粘着テープが両端に来るようにガラスを並べて一度に8枚づつ塗布した。塗布後、室温にて1日間風乾し、粘着テープを剥した。（粘着テープのついていた部分は光電変換測定の際、計測器と電気的な接触をとるために利用される）次に、この透明導電性ガラスに塗布した酸化チタン膜を電気炉（ヤマト科学製マッフル炉FP-32型）に入れ、250℃にて1時間加熱処理し、取り出して冷却した後、シスー（SCN）₂-ビス（2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート）ルテニウム（II）で表わされる分光増感色素のエタノール溶液（ 3×10^{-4} モル/リットル）に1時間浸漬した。色素の染色した透明導電性ガラスに塗布した酸化チタン膜を4-tert-ブチルピリジンの10%エタノール溶液に30分間浸漬した後、エタノールで洗浄し自然乾燥させた。

【0020】3. 光電気化学電池の作成

上記の光電変換素子をこれと同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ねあわせた。光電変換素子の未塗布部分は白金蒸着ガラスに接触させないようにずらした。次に、両ガラスの隙間に毛细管現象を利用して電解液（アセトニトリルとN-メチル-2-オキサゾリジノンの体積比90対

10の混合物を溶媒とした沃素0.05モル/リットル、沃化リチウム0.5モル/リットルの溶液）を染み込ませた。

【0021】4. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ（ウシオ製）の光を分光フィルター（AM1.5G、Oriental社製）およびシャープカットフィルター（Kenko L-42）を通す事により紫外線を含まない模擬太陽光を発生させた。この光の強度は89mW/cm²であった。作成した光電変換素子にこの光を照射し、発生した電気を電流電圧測定装置（ケースレー238型）にて測定した。これにより求められた光電気化学電池の変換効率は3.6%であった。

【0022】実施例2

前記実施例1の1で定義した溶液Aを80℃で5時間攪拌して酸化チタン白濁液を調整した（溶液B）。X線回折（理学電機社製 RU-200BV）による解析の結果、溶液B中に含まれる微粒子がアナターゼ型の二酸化チタンであることが分かった。また、SEM（S-900）観察によると溶液Bの中に含まれる二酸化チタンの平均粒子サイズは5nmであった。前記実施例1の1で定義した溶液Aの代わりに、上記定義した溶液Bを用いて酸化チタン分散液を調整した。前記実施例1の2および3と同様に処理して、光電気化学電池を作製し、前記実施例1の4と同様な測定を行った結果、光電気化学電池の変換効率は2.2%であった。

【0023】実施例3

水40mlに15%テトラメチルアンモニウム（以下TMA）4mlを添加し十分混合した後、攪拌しながらTTIP6ccを滴下し酸化チタン白濁液を得た。これを90℃に保ちながら9時間攪拌し、透明な酸化チタンコロイド液を得た（溶液C）。X線回折（理学電機社製 RU-200BV）による解析の結果、溶液A中に含まれる微粒子がアナターゼ型の二酸化チタンであることが分かった。また、SEM（日立製S-900）観察によると溶液Cの中に含まれる二酸化チタンの平均粒子サイズは5nmであった。前記実施例1の1で定義した溶液Aの代わりに、上記定義した溶液Cを用いて酸化チタン分散液を調整した。前記実施例1の2および3と同様に処理して光電気化学電池を作製し、前記実施例1の4と同様な測定を行なった結果、光電気化学電池の変換効率は3.4%であった。

【0024】実施例4

水40mlに25%アンモニウム水8mlを添加し十分混合した後、攪拌しながらTTIP6ccを滴下し酸化チタン白濁液を得た。これを90℃に保ちながら9時間攪拌し、半透明な酸化チタンコロイド液を得た（溶液D）。X線回折（理学電機社製 RU-200BV）による解析の結果、溶液A中に含まれる微粒子がアナターゼ型の二酸化チタンであることが分かった。また、SEM（日立製S900）観察によると溶液Dの中に含まれ

る二酸化チタンの平均粒子サイズは10nmであった。前記実施例1の1で定義した溶液Aの代わりに、上記定義した溶液Dを用いて酸化チタン分散液を調整した。前記実施例1の2および3と同様に処理して光電気化学電池を作製し、前記実施例1の4と同様な測定を行なった結果、光電気化学電池の変換効率は3.3%であった。

【0025】実施例5

前記実施例1で調整した酸化チタン分散液を、前記実施例1の2と同様に塗布し、250℃で焼成する代わりに450℃にて焼成した。前記実施例1の3と同様に光電気化学電池を作製し、前記実施例1の4と同様な測定を行なった結果、光電気化学電池の変換効率は3.8%であった。

【0026】比較例1

1規定の塩酸20ccと水10ccを混合した溶液を調整した(溶液E)。前記実施例1の1で定義した溶液Aの代わりに溶液Eを用いて二酸化チタン分散液を調整した。前記実施例1の2および3と同様に処理して光電気化学電池を作製し、前記実施例1の4と同様な測定を行

った結果、光電気化学電池の変換効率は0.1%であった。

【0027】比較例2

前記比較例1で調整した二酸化チタン分散液を前記実施例1の2と同様に塗布して、250℃で焼成する代わりに450℃で焼成した。前記実施例1の3と同様に光電気化学電池を作製し、前記実施例1の4と同様な測定を行なった結果、光電気化学電池の変換効率は2.1%であった。

【0028】

【発明の効果】本発明により、半導体と増感色素を含有した光電変換素子用半導体膜において、低温で半導体粒子間の導電性を付与できるため、ポリマーフィルムのような低融点もしくは低軟化点の透明支持体の利用が可能となる。これにより、優れた光電変換効率を有した廉価な光電変換素子および光電気化学電池を提供できる。さらには、フレキシブルな光電変換素子および光電気化学電池を提供できる。